

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-287022

(43) 公開日 平成6年(1994)10月11日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 8/04				
20/00				
G 0 3 F 1/14		B 7369-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-93951

(22) 出願日 平成5年(1993)3月30日

(71) 出願人 390005072

日本石英硝子株式会社
東京都品川区東大井二丁目13番8号

(71) 出願人 390005083

山口日本石英株式会社
東京都品川区東大井2丁目13番8号

(72) 発明者 葛 生 伸

山口県新南陽市政所4丁目6番地6-103

(72) 発明者 久 野 健 一

山口県新南陽市平野1丁目5番の25号

(74) 代理人 弁理士 浅野 豊司

(54) 【発明の名称】 光学用合成石英ガラス

(57) 【要約】

【目的】 エキシマレーザー照射により生じる220nmの吸収帯、及び650nmの赤色発光を防止し、KrFエキシマレーザーおよびArFエキシマレーザーを長時間照射しても吸収帯の生成が無く、かつエキシマレーザーに対する透過率の低下しない安定した光学用合成石英ガラスを提供する。

【構成】 四塩化珪素を酸水素火炎中で加水分解した合成石英ガラスにおいて、酸水素火炎の酸素と水素の比が化学量論的必要量より過剰の水素の存在下で合成し、ガラス中のOH基を重量濃度で1000ppm以上含有する石英ガラスを用い、さらに水素中800℃以上で熱処理する合成石英ガラス及びその製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 四塩化珪素を酸水素火炎中で加水分解した合成石英ガラスにおいて、酸水素火炎の酸素と水素の比が化学量論的必要量より過剰の水素の存在下で合成し、かつ、OH基を重量濃度で1000ppm以上含有したものを水素中で熱処理してなる光学用合成石英ガラス。

【請求項2】 四塩化珪素を酸水素火炎中で加水分解した合成石英ガラスにおいて、酸水素火炎の酸素と水素の比が化学量論的必要量より過剰の水素の存在下で合成し、ガラス中のOH基を重量濃度で1000ppm以上含有する石英ガラスを用い、さらに水素中800℃以上の温度で熱処理することを特徴とする光学用合成石英ガラスの製造法。

【請求項3】 石英ガラス中のOH基の重量濃度を1000ppm以上とし、酸水素火炎の酸素と水素の比が化学量論的必要量より過剰の水素の存在下で合成し、さらに水素ガス中800℃以上で熱処理することによって、紫外線照射による吸収帯、及び650nmの赤色発光を防止する方法。

【請求項4】 紫外線がエキシマレーザーである請求項3記載の吸収帯、及び650nmの赤色発光を防止する方法。

【請求項5】 エキシマレーザーがArFエキシマレーザーおよび／又はKrFエキシマレーザーである請求項4記載の吸収帯、及び650nmの赤色発光を防止する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、合成石英ガラス、特に、紫外領域、例えば、エキシマレーザーなどに使用される光学用部品、超LSI用フォトマスク基板、レチクル、及び超LSIステッパー用光学材料等に使用される合成石英ガラス、その製造方法、並びに紫外線照射による吸収帯、及び650nmの赤色発光を防止する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年エキシマレーザーを用いた超LSI製造プロセスや、CVDプロセスなどが発展し、エキシマレーザー用光学材料に対する要求が特に高まっている。

【0003】エキシマレーザーは、希ガスとハロゲン、あるいは、希ガス、ハロゲン単体を用いたガスレーザーで、ガスの種類によりXeFエキシマレーザー（350nm）、XeClエキシマレーザー（308nm）、KrFエキシマレーザー（248nm）、KrClエキシマレーザー（220nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）及びF₂エキシマレーザー（157nm）などがある。

【0004】このうち、発振効率とガス寿命の点からX

eClエキシマレーザー、ArFエキシマレーザーや、KrFエキシマレーザーが有利である。さらに、半導体素子の製造工程や光CVDプロセスで用いられる光源としては、ArFエキシマレーザーおよび、KrFエキシマレーザーが注目されている。

【0005】ArFエキシマレーザーや、KrFエキシマレーザーは、従来の水銀ランプなどの輝線を用いた光源と比較すると、波長が短く、エネルギー密度がはるかに高いため、ステッパーなどの石英ガラス製の光学部品に対して損傷を与える可能性が大きい。事実、合成石英ガラスにエキシマレーザーを照射したり、合成石英ガラスフォトマスク基板にプラズマエッチングや、スパッタリングを実施すると、吸収帯が形成され、その結果として発光が発生したりするようになるという欠点を有していた。

【0006】このような合成石英ガラスフォトマスク基板がプラズマエッチングや、スパッタリングを受けて吸収帯を形成するような石英ガラスを予め判別する方法として特開平1-189654号公報（合成石英ガラスの検査方法）がある。これは、合成石英ガラスにエキシマレーザーを照射し、赤色の発光が生じるか否かによって、有害な吸収帯が形成されるか否かを判別する方法である。

【0007】さらに、特開平1-201664号公報（合成石英ガラスの改質方法）には、四塩化珪素を化学量論的比率の酸水素火炎中で加水分解して得られた合成石英ガラスを水素ガス雰囲気中で熱処理することによって、赤色発光のない合成石英ガラスに改質できることが開示されている。

【0008】また、特開平2-64645号公報（紫外線用有水合成石英ガラス及びその製法）には、四塩化珪素を酸水素火炎で加水分解する際、バーナーに供給する酸水素火炎の水素ガスと酸素ガスの比（H₂/O₂）を化学量論比より大きくする、すなわち、水素の量を化学量論的必要量より過剰の還元雰囲気にするることにより、260nmの吸収帯の生成およびそれに伴う合成石英ガラスの650nmの赤色発光を防止できることが開示されている。さらに、この製法によって得られた合成石英ガラスは、200nmでの透過率が低下するという欠点があり、四塩化珪素に同伴ガスとして、合成石英ガラスの生成反応に関与しない不活性ガスを使用することにより、前記の欠点の無い合成石英ガラスが得られることが開示されている。

【0009】このように、還元雰囲気下で合成した合成石英ガラスは、KrFエキシマレーザーに対しては、耐久性を有するが、より短波長のエキシマレーザーであるArFエキシマレーザーを照射すると220nm付近にピークを有する吸収帯が生じ、エキシマレーザービームの透過率の低下をもたらすという欠点があった。

【0010】そこで、特開平4-21540号公報及び

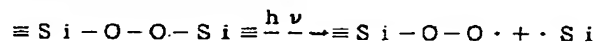
特開平4-130031号公報に開示されるように、水素過剰の酸水素火炎で合成した石英ガラスをさらに非還元性の雰囲気中で熱処理することにより吸収帯の生成を防止することが開発された。

【0011】合成石英ガラスの発光、吸収の理論的説明は、未だ充分にはなされていないが、合成石英ガラスの構造欠陥に起因し、荷電粒子線、電子線、X線、 γ 線、そして、高い光子エネルギーを有する紫外線などによる一光子吸収あるいは多光子吸収によって、色中心が生成されるためと考えられている。

【0012】石英ガラスの吸収、発光という分光学的性質は、現在のところ、次のように説明される。

a) 酸素過剰

合成石英ガラスの製造において、酸水素火炎の酸素が過剰な場合、すなわち、 $H_2/O_2 < 2$ となるような時は、エキシマレーザなどの照射によって、260nmの吸収帯が生じ、それに伴って650nmの赤色発光帯が生成す*



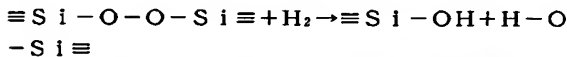
の反応によりパーオキシラジカルが発光中心となる。

【0015】一方、酸素分子が前駆体の場合は、酸素分子がオゾンに変換され、発光中心（カラーセンター）になると考えられている。すなわち、以下の反応がおこなわれている。

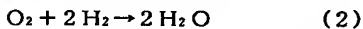
【化2】



【0016】この合成石英ガラスに水素熱処理を施すと、



となり、あるいは、石英ガラス中の過剰の溶存酸素は水素と結合して水となり発光中心が減少して発光は抑制される。この反応を(2)式で示す。



【0017】しかし、この方法は、改質効果が継続的に発揮できず、種々の影響因子によって改質効果が消滅することがある。例えば、前記の方法で改質した合成石英ガラスを大気中で熱処理すると、改質効果が消滅し、エキシマレーザの照射や、スパッタリング、プラズマエッチングなどを行うと、再び650nmの発光が発生するようになってしまう。

【0018】また、特開平2-64645号公報に開示された方法によって製造された合成石英ガラスでは、再熱処理をおこなっても、エキシマレーザ照射時の260nmの吸収帯の生成および650nmの赤色発光帯は観測されない。しかし、さらに詳細に検討すると、この方法によって製造した合成石英ガラスにArFエキシマレーザを照射すると、280nmに強い発光帯が生じ、220nmに吸収帯が生成されることが判明した。また、ArFエキシマレーザを照射し220nm吸収帯が生成するに伴ってArFエキシマレーザ自身の透過率も低下する。

する。

b) 水素過剰

逆に、酸水素火炎が水素過剰の場合 ($H_2/O_2 > 2$)、合成石英ガラス中に過剰の水素が残存し、ArFエキシマレーザの照射によって220nmの吸収帯が生じ、それに伴う280nmの発光帯が見られる。

【0013】260nmの吸収帯の生成およびそれに伴う650nmの赤色発光の原因として考えられることは、酸素過剰の条件下で石英ガラスを合成したことによるパーオキシリンケージの存在と石英ガラス中に溶存する酸素分子の存在である。

【0014】パーオキシリンケージの存在の場合は、石英ガラスに照射したX線や紫外線などの高い光子エネルギーを有する電磁波によってパーオキシリンケージが発光中心の前駆体となり、

【化1】

20 0nmに吸収帯が生成されることが判明した。また、ArFエキシマレーザを照射し220nm吸収帯が生成するに伴ってArFエキシマレーザ自身の透過率も低下する。

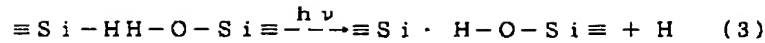
【0019】また、KrFエキシマレーザ照射した場合は、短時間の照射（略10³ショット）では280nmの発光帯、および220nmの吸収帯は生ぜず、KrFエキシマレーザ自身の透過率低下もみられない。しかしながら、長時間の照射（10⁶ショット以上）を行うとArFエキシマレーザ照射時と同様280nmの発光帯及び220nmの吸収帯が生じるようになる。

30 【0020】従って、化学量論的必要量より水素過剰で製造することが260nmの吸収帯の生成、およびそれに伴う650nmの赤色発光防止のためには有効であるが、ArFエキシマレーザの照射およびKrFエキシマレーザの長時間の照射には適さない。

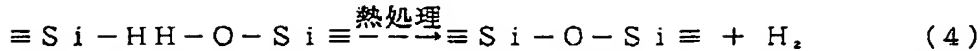
【0021】220nmの吸収帯は $\equiv Si\cdot$ 構造を持ったE'センターと呼ばれている欠陥構造が原因であることが知られている（D. L. Griscom, セラミック協会学術論文誌、99巻923ページ参照。）。

40 【0022】E'センターの前駆体として $\equiv Si-H$ が考えられる。還元雰囲気下で合成した石英ガラス中では、次のような機構でE'センターが生成され（式(3)参照）、さらに熱処理によるE'センターの生成防止のメカニズムとして次のようなメカニズム（式(4)参照）が提示される。（N. Kuzuu, Y. Komatsu and M. Murahara, Physical Review B, Vol. 44 p. 9265-9270参照）

【化3】



【化4】



【0023】以上の機構により、 $\equiv \text{Si}-\text{HH}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ の構造が合成石英ガラスから除去され、E' センターの生成が抑止されるのである。このことは、合成石英ガラスのArFエキシマレーザの照射による650nm、および280nmにおける発光帯の生成および260nmと220nmの吸収帯の生成を抑止した光学特性を示す合成石英ガラスとして、特開平4-21540号公報及び特開平4-130031号でその技術的効果が示された。

【0024】これは、石英ガラスの合成方法において、溶存する酸素分子(O_2)濃度が 1×10^{17} 個/cm³以下となるように酸水素火炎の酸素と水素の比が化学量論的必要量より過剰の水素の存在下で合成し、さらに、 $\equiv \text{Si}-\text{H}-\text{H}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ で示される構造が、 1×10^{18} 個/cm³以下となるようにこの合成石英ガラスを非還元性の雰囲気中、または、真空中において、200~1200℃で熱処理するものである。

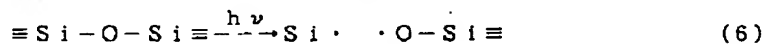
【0025】

【発明が解決しようとする課題】以上の述べた方法により、ArFエキシマレーザ照射したときであっても吸収帯の生成しない材料が得られるが、その後、改質効果には、ロット間でのバラツキがあり、改質効果が不完全な場合もあることが明らかになった。すなわち、このようにして製造した石英ガラスにおいても、製造条件下のバラツキにより程度の違いはあるが、エキシマレーザの長時間照射により、吸収帯が生成する場合があります、従来法では、全ての使用条件下において安定してエキシマレーザ用光学材料を得ることができなかった。

【0026】この原因を調べたところOH含量を高くすることにより、吸収の生成を防止できることが明らかになったが、OH含量を高くすると、酸素が過剰の雰囲気中で合成した場合ほど赤色発光は強くはないが高いエネルギー*

$$\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2 \longrightarrow \equiv \text{Si}-\text{HH}-\text{O}-\text{Si}\equiv \quad (5)$$

【0030】この構造を有する合成石英ガラスにエキシマレーザを照射すると前記の式(3)の反応で、E' センター($\equiv \text{Si}\cdot$)が生成される。この前駆体である $\equiv \text{Si}-\text{HH}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 構造を除去するためには、特開平4-21540号、特開平4-130031号に示すごとく、適当な雰囲気中で熱処理することにより前駆体の除去が可能となる。



【0032】このように、酸水素火炎を水素過剰としても石英ガラス中に



*ギン密度のエキシマレーザを照射すると650nmに赤色発光が生じ、安定してエキシマレーザ用光学材料を得ることができない欠点があることが判った。

【0027】本発明は、このような問題を解決し長時間エキシマレーザを照射しても、220nm及び260nmの吸収帯の生成がなく、かつ、650nmに赤色発光の生じない安定したエキシマレーザ用光学材料を得ることを目的とするものである。

【0028】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、四塩化珪素を酸水素火炎中で加水分解することにより直接堆積ガラス化する石英ガラスの合成方法において、酸水素火炎の酸素と水素の比が化学量論的必要量より過剰の水素の存在下で合成し、ガラス中のOH基を重量濃度で1000ppm以上含有する石英ガラスを用い、さらに水素ガス中で熱処理すれば、吸収帯の生成がなく、赤色発光も生じない合成石英ガラスが得られるとの知見を得て本発明を完成した。

【0029】

【作用】四塩化珪素を酸水素火炎中で加水分解する石英ガラスの合成方法において、酸水素火炎の酸素の量を化学量論的必要量よりも過剰にすると、赤色発光が生ずることは前述したとおりである。石英ガラス中には、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の結合角が構造の乱れのために平衡値(約143度)から大きくずれた結合が多く存在している。このため、合成時の酸水素火炎の水素の量を化学量論的必要量よりも過剰にすると、水素分子が石英ガラス網目中を拡散しうるため、これらの歪んだ結合と水素が式(5)で示す反応が進行し、 $\equiv \text{Si}-\text{H}-\text{H}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 構造が生成される。

※【0031】ところが、もともとの石英ガラスの結合構造が歪んでいるため、熱処理による前駆体の除去は不完全であり、また、歪んだ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合も式(6)に示すように、E' センターの前駆体と成りえるものである。

【化5】

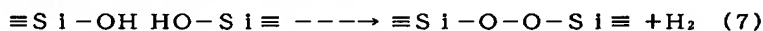
構造を生成させないためには、歪んだ結合を少なくすることが有効である。

【0033】これは、石英ガラス中の $\text{Si}-\text{OH}$ の

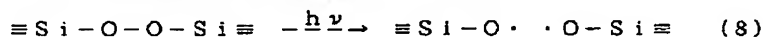
濃度を高くすることによって達成できる。Si-OHの濃度が高いと、石英ガラスをある温度に保ったとき準平衡に近づく時間を短縮でき、このため石英ガラス中のSi-O-Si結合角の緩和が促進され、結果として歪んだ結合の分布割合を少なくすることができ、ガラス作成時における前駆体の生成が防止される。また、たとえ合成時に前駆体が生成したとしても歪んだ結合を少なくすることにより、熱処理においても周辺の構造の緩和も容易になり前駆体が容易に除去される。

【0034】すなわち、石英ガラス中のOH基を濃度を上げ、Si-OHの濃度を高くすることによって石英ガラス中のこの歪んだ結合の濃度が減少し、歪んだ構造に基づくE'センターの生成が防止されるので、エキシマレーザを石英ガラスに照射しても、吸収帯の生成が無く、エキシマレーザに対する透過率の低下が生じない安定した光学用合成石英ガラスを得ることができるのである。

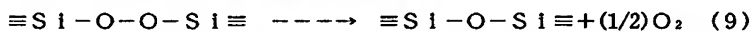
【0035】しかし、OH含量を高くすると、酸素が過剰の雰囲気中で合成した場合ほど赤色発光は強くはないが、高いエネルギー密度のエキシマレーザを照射すると赤色発光が生じ、安定してエキシマレーザ用光学材を得ることができない場合がある。このことは以下のように*



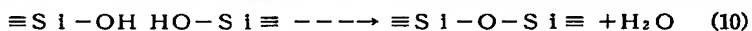
【0039】ここで、Si-O-O-Si構造はパーオキシリンケージとよばれ、非架橋酸素説に基づくならば、これから、エキシマレーザの照射により非架橋酸素※



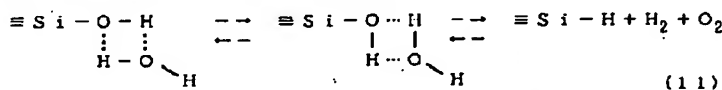
【0041】また、パーオキシリンケージからガラス生成後冷却時につぎのようなメカニズムにより溶存酸素が★30 生じ、それが赤色発光の原因になることも考えられる。



【0042】このほかに、Si-OH対から水素が取れ☆ ず、次のように脱水縮合が生じることも考える。

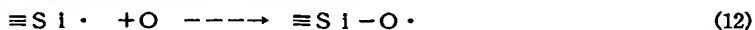


【0043】右辺のH₂O分子は、ガラス網目中を拡散しにくいので、その大部分はガラス網目構造中に閉じ込められる。このようにして生成したH₂O分子も以下のようなメカニズムにより赤色発光の前駆体となりうる (N. Kuzuu, Y. Komatsu and M. Murahara, Physical Review B, volume 45, pp. 2050-2054 ◆40



の構造の組替えがおこる。ここで…は水素結合を表す。H₂はガラス網目中を拡散できるが、O₂は拡散しにくいので取り残される。この残存O₂分子が赤色発光の前駆体となる。

【0045】ここで、水素拡散後、O₂分子とともに≡*



【0046】そのため、220nmの吸収帯は生成しない。しかし、酸素過剰の雰囲気中で合成し赤色発光が極め

*説明できる。

【0036】KrFおよびArFエキシマレーザを照射したときに生じる220nm吸収帯の強度のOH基濃度依存性を調べたところ、OH基濃度が1000ppmのものに対して吸収帯が生成しないことがわかった。しかしながら、OH基濃度が高くなると赤色発光が生じ易くなる。赤色発光のメカニズムについては前述した通り諸説がある (D. L. Griscom, セラミックス協会学術論文誌, 99巻, p. 923参照)。すなわち、非架橋酸素欠陥 (≡Si-O·) によるもの、ガラス中に溶存した酸素によるものなどの説があるが、何れの説に於いても、ガラス中に存在する化学量論的に過剰な酸素が関連している。

【0037】また、OH濃度と赤色発光強度の関係は、つぎのようなメカニズムによるものと考えることにより説明される。OH基濃度が高くなると ≡Si-OH HO-Si≡のように、Si-OH構造が対になる確率が高くなる。そこで、ガラス製造時には、かなりの時間高温にさらされているため、次のような反応が進行するものと考えられる。

【0038】

※素が生じ、赤色発光する。

【0040】

【化6】

★生成し、それが赤色発光の原因になることも考えられ

☆ず、次のように脱水縮合が生じることも考える。

◆(1992)。

【0044】(10) 式の反応によって生成したH₂Oの近傍に、たまたまSi-OH基が存在すると、互いに水素結合によってくっつき、この水素結合した構造は電子の非局在化によって、

【化7】

* Si-H構造が残存する。これは、(3) 式に示すように、E' 中心の前駆体となりうる。しかしながら、エキシマレーザ照射時には、O₂分子も光分解するため、次のように非架橋酸素欠陥ができる。

て強い石英ガラスにおいては、溶存オゾン分子により260nmに吸収帯が生成し、同時に、 $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ による極めて弱い吸収帯が625nm付近に観測される(N. Kuzuu, Y. Komatsu and M. Murahara, Physical Review B, volume 45, pp. 2050-2054 (1992))。

【0047】しかしながら、これを水素過剰の雰囲気中で合成した場合、赤色発光が観測されても、比較的弱く、260nmおよび625nmの吸収帯は観測されない。OH基濃度と赤色発光の関係は何れにしても、赤色発光が生じるには、ガラス生成過程で $\text{Si}-\text{OH}$ 対からの水素の脱離が関係しており、このため、赤色発光を防止するために、水素中で熱処理することにより再び生成した前駆体を安定化することが有効となる。

【0048】本発明者らは、四塩化珪素を化学量論的比率の酸水素火炎中で加水分解して得られた合成石英ガラスを水素ガス雰囲気中で熱処理することによって、赤色発光のない合成石英ガラスに改質することを特開平1-201664号ですでに開示した。しかし、水素熱処理したガラスを大気中でアニールすると再び赤色発光が生じる。

【0049】これは、これらの対象とする石英ガラスがもともと酸素過剰の雰囲気中で合成され、大過剰の酸素分子が溶存していると考えられるからである。そこで、水素熱処理を行うとガラス中に多量の H_2O 分子が生成し、これをアニールすると(11)式の逆反応により再び酸素が生成するものと考えられる。

【0050】そこで、シリカガラスを水素過剰の条件で合成したものをを用いれば、赤色発光強度は酸素過剰の条件下で合成したシリカガラスに比べて格段に弱くなり、260nmの吸収帯も観測されなくなる。本発明は、それをさらに水素ガス雰囲気中で熱処理するものである。

【0051】このとき、水素熱処理により(4)式の逆反応が生じ吸収帯の生成が促進されることが懸念されるが、ガラス網目構造中に溶存している水素は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の結合角が平衡値(143°)から大きくずれたもののみと反応し、熱効果により、逆に(4)式の反応が進行し、220nmの吸収帯の生成を抑止するととも

に赤色発光が抑止される。

【0052】水素熱処理の条件は、800℃以上が好ましいが、900℃以上になると短時間処理が可能になる。

【0053】

【効果】水素過剰の雰囲気中で合成し、かつOH濃度が約1000ppm以上含有した合成石英ガラスを使用することにより、エキシマレーザー照射により生じる220nmの吸収帯の生成を防止することができ、また、水素熱処理することにより、220nmの吸収帯の防止効果を高め、かつ、260nmの吸収帯に起因する650nmの赤色の発光が生じない石英ガラスを得ることができ、KrFエキシマレーザーおよびArFエキシマレーザーを長時間照射しても石英ガラスに吸収帯の生成が無く、エキシマレーザーに対する透過率の低下が生じない安定した光学用合成石英ガラスを得ることができる。

【0054】

【実施例】

実施例1

四塩化珪素(SiCl_4)を酸素と水素の割合を化学量論的必要量より過剰の水素の酸水素火炎中で加水分解して石英ガラスを合成した。このとき、石英ガラスの合成時に不活性ガスを含むバーナーの反応条件および排ガスの排気条件を調整することによって表1のA~Gに示す各種のOH基濃度の合成石英ガラスを作成した。

【0055】得られた合成石英ガラスの試料から略10mm×10mm×30mmの試験片をそれぞれ3組切り出し、厚さが10mmとなるようにし2面を鏡面研磨した。このうち一方のサンプルを水素ガス中900℃で5時間熱処理し、次いで、水素ガス中で熱処理しなかったサンプルと共に、ArFエキシマレーザー100mJ/cm²のエネルギー密度で10⁴ショット照射前後の吸収スペクトルを測定し、220nmに於ける誘起吸収係数を求めた。続いて、KrFエキシマレーザーを25Hzで照射したときの赤色発光が認められる最低のエネルギー密度を調べた。それらの結果を表1に示す。なお、赤色発光の有無は室内点灯状態で行った。

【0056】

【表1】

表 1

試料	OH濃度 (ppm)	ArF誘起吸収係数 (10^{-3} cm^{-1})		KrF誘起赤色発光 ($1 \text{ J} / \text{cm}^2$)	
		未処理	H ₂ 処理	未処理	H ₂ 処理
A	600	6.5	1.3	0.7	>1
B	800	4.2	1.9	0.6	>1
C	900	3.3	1.7	0.5	>1
D	1050	2.8	n.d.	0.3	>1
E	1200	n.d.	n.d.	0.3	>1
F	1300	n.d.	n.d.	0.2	>1
G	1450	n.d.	n.d.	0.2	>1

表1より、水素中で熱処理前後の220nm吸収帯の生成を比較すると、水素熱処理後の方が弱くなっている。これは、水素はSi-O-Siの結合角が平衡値(143°)から大きくずれたもののみと反応し、熱効果により、(4)式の反応が進行したことを示すものである。また、水素熱処理の効果は、OH濃度が約1000ppm以上のものに対してより顕著に現れることがわかる。

【0057】また、OH濃度が高くなると、より低いエネルギー密度で赤色発光が生成するようになるが、これを水素中で熱処理すると、 $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ でも赤色発光の生成が見られなくなる。比較のため、水素処理に代えてHe中で熱処理したものを用いたところ、いずれのサン

【0058】実施例2

20 実施例1におけるOH濃度1050ppm(サンプルD)及び1200ppm(サンプルE)の石英ガラスのブロックから略10mm×10mm×30mmの試験片をそれぞれ7個切り出し、厚さが10mmとなるようにし2面を鏡面研磨した。得られたサンプルを表2に示す条件で水素雰囲気中で熱処理した後、実施例1に準じてArFエキシマレーザー照射による220nmの吸収強度及びKrFエキシマレーザーを照射したときの赤色発光の生じるエネルギー密度を測定した。その結果を表2に示す。

30 【表2】

表 2

試料	OH濃度 (ppm)	処理温度 (℃)	処理時間 (hr)	AF誘起吸収係数 (10^{-2} cm^{-1})	KrF誘起赤色発光 (1 J/cm^2)
D	1050	無処理	0	3.0	0.3
D	1050	800	5	0.8	0.5
D	1050	800	20	n. d	> 1
D	1050	900	1	0.2	0.7
D	1050	900	5	n. d	> 1
D	1050	1000	1	n. d	> 1
D	1050	1150	1	n. d	> 1
E	1200	無処理	0	n. d	0.3
E	1200	800	5	n. d	0.4
E	1200	800	20	n. d	> 1
E	1200	900	1	n. d	0.6
E	1200	900	5	n. d	> 1
E	1200	1000	1	n. d	> 1
E	1200	1150	1	n. d	> 1

表2より、水素処理を行なったものに著しい改質効果があることがわかる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-287022

(43)Date of publication of application : 11.10.1994

(51)Int.Cl. C03B 8/04
C03B 20/00
G03F 1/14

(21)Application number : 05-093951

(71)Applicant : NIPPON SEKIEI GLASS KK
YAMAGUCHI NIPPON SEKIEI KK

(22)Date of filing : 30.03.1993

(72)Inventor : KUZUU SHIN
KUNO KENICHI

(54) SYNTHETIC QUARTZ GLASS FOR OPTICAL USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a stable synthetic quartz glass for optical use, free from the generation of absorption band at 220nm and the emission of red light of 650nm by the irradiation with excimer laser, forming no absorption band even by irradiating with KrF excimer laser and ArF excimer laser over a long period and keeping the transmittance to excimer laser light.

CONSTITUTION: A synthetic quartz glass is produced by hydrolyzing silicon tetrachloride in an oxyhydrogen flame. In the above process, the oxygen/ hydrogen ratio in the oxyhydrogen flame is in excess of hydrogen based on the stoichiometrically necessary amount and the obtained quartz glass containing $\geq 1,000$ ppm by weight of OH group in the glass is heat-treated in hydrogen at $\geq 800^{\circ}$ C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office